

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平7-52333

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 2 月 28 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/28	1 0 2	8413-4F		
27/08		8413-4F		
F 0 2 M 37/00	3 0 1 J			
	3 2 1 A			
// C 0 8 L 23/08	L C D			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-198494	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成 5 年 (1993) 8 月 10 日	(72) 発明者	祢宜 太一 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72) 発明者	廣藤 惲 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 燃料用パイプまたはタンク

(57) 【要約】

【目的】 燃料、とくにガソリンによるストレスクラッキングを生じ難く、かつガソリンバリアー性に優れた燃料用パイプ及びタンクを提供する。

【構成】 エチレン含有量 10～70 モル% のエチレン-ビニルアルコール共重合体 (A) 100 重量部に、ポリアミド、ポリオレフィンおよびポリエステルから選ばれた 1 種の熱可塑性樹脂 (B) 1～50 重量部とからなる樹脂組成物 (C) の層を少なくとも一層含む多層構造体からなるガソリン等の燃料用パイプまたはタンク。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン含有量10～80モル%のエチレンービニルアルコール共重合体(A)100重量部に対し、ポリアミド、ポリオレフィンおよびポリエステルから選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂(B)1～50重量部を配合した組成物(C)層を少なくとも一層有する燃料用パイプまたはタンク。

【請求項2】 請求項1記載の組成物(C)層と熱可塑性樹脂(D)層とを接着性樹脂(E)層を介して積層した多層構造体よりなる燃料用パイプまたはタンク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガソリン、特に含酸素ガソリンに対する耐ストレスクラック性およびガソリンガスバリアー性に優れた、EVOH樹脂組成物(C)層を有する燃料用パイプまたはタンクに関する。

## 【0002】

【従来の技術】炭化水素類、例えばガソリンを保存するための容器あるいは移送するためのパイプの素材としてプラスチックは多くの分野において期待されており、自動車用燃料タンク、燃料パイプなどが一例としてあげられる。また、プラスチックとしてはポリエチレン(特に、超高密度ポリエチレン)が経済性、成形加工性、機械的強度等の点で期待されている。しかし、ポリエチレン製燃料タンクは、保存されるガソリンの気体あるいは液体が容器のポリエチレンの壁を通して大気中に飛散しやすいという欠点を有する事が知られている。そこで、かかる欠点を解消するため、ポリエチレン製容器にハロゲンガス(フッ素、塩素、臭素等)あるいは三酸化硫黄(SO<sub>3</sub>)などを容器に吹き込み、容器内面をハロゲン化あるいはスルホン化する方法が、また、ポリアミド樹脂とポリエチレン樹脂とを多層化する方法が考案されており一部で実用化されている。しかしながら、既述の方法で処理したポリエチレン容器においても、近年ガソリンの消費節約、高性能化、地球環境改善のため、メチルアルコール、エチルアルコールなどの沸点の低いアルコール類、あるいはメチル-tert-ブチルエーテル(MTBE)などのエーテル類をブレンドした含酸素ガソリンや、燃料タンク使用時に実際上避けることのできない水分混入ガソリンおよび水分混入含酸素ガソリンに対しては、透過量が増大するという欠点を有しており、これ等の欠点の改善が望まれる。

【0003】そこで、さらなる改善方法として、ガソリンおよび含酸素ガソリンの透過性が非常に小さい(バリアー性良好)素材として、エチレンービニルアルコール共重合体(以下これを「EVOH」と略称する)に注目が集まっており、EVOHとポリエチレンとを積層した多層容器、あるいはEVOHとポリアミドとを積層した多層パイプなどが試作されている。また、特開昭50-103528号公報には、内外2層よりなる中空成形容

器あるいはチューブ状容器において、一方の層がポリオレフィンで形成され、他方の層がEVOHを主体としこれに金属イオンを含有するエチレン共重合体(デュポン社製サーリン)とナイロンの三成分からなる樹脂組成物で形成されている中空成形容器あるいはチューブ状容器はガソリンの透過度が小さく、耐油性に優れていることが紹介されている。

【0004】その結果、これ等の多層構成体はガソリンおよび含酸素ガソリンのバリアー性が良好であり、実用化を目指し積極的な検討がなされているが、予想外の大きな問題点がある事は判明した。すなわち、例えば、超高密度ポリエチレン(UHDPE)/接着性樹脂(Ad)/EVOH/Ad/UHDPE3種5層多層構成の燃料タンクにおいて、各種ガソリンを充填して長期間保存すると、タンクの一部に微小なクラックが生じる為か、ガソリンバリアー性が急激に悪化する場合がある。種々原因の調査を行った結果、該多層構成容器において、ガソリン充填時、UHDPEおよびAdのガソリン膨潤性(寸法変化率)とEVOHのそれとが大きく異なりEVOHに異常なストレスが掛かる事、およびEVOHは含酸素ガソリンおよび水分混入含酸素ガソリンでストレスクラックが生じやすい事が判明した。それゆえ、ガソリン、特に含酸素ガソリンに対する耐ストレスクラック性、およびガソリンバリアー性に優れたEVOHの開発が重要な課題の一つである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ガソリン、特に含酸素ガソリンに対する耐ストレスクラック性、およびガソリンバリアー性に優れたEVOH樹脂組成物(C)を用いたガソリンバリアー性を有する燃料用パイプまたはタンクを提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的は、エチレン含有量10～70モル%のEVOH(A)100重量部に対し、ポリアミド、ポリオレフィンおよびポリエステルから選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂(B)1～50重量部を配合した組成物(C)層を少なくとも一層有する燃料用パイプまたはタンクを提供することによって、また前記組成物(C)層と熱可塑性樹脂層(D)とを接着性樹脂層(E)を介して積層した多層構造体からなる燃料用パイプまたはタンクを提供することにより達成される。本発明者らは、種々の熱可塑性樹脂などをEVOHにブレンドしたフィルムを用い、10%引張定歪み条件下におけるガソリンに対するストレスクラック性およびガソリンバリアー性の評価を実施した。その結果、EVOH(A)に前記熱可塑性樹脂(B)を配合した場合、ストレスクラックが改善すること、すなわち10%引張定歪み条件下におけるガソリンに対するストレスクラックが生じないことを見出した。

【0007】本発明において、熱可塑性樹脂(B)とし

ては、(1) 脂肪族ポリアミド、非晶性ポリアミド、メタキシリレン含有ポリアミドなどのポリアミド系樹脂、(2) ポリエチレン；ポリプロピレン；エチレンとプロピレン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸などのビニルモノマーとの共重合体；これらと酸無水物、ビニルシラン系化合物あるいはエポキシ基含有化合物を共重合あるいはグラフト重合したポリオレフィン；エチレン含有量50～95モル%、けん化度50%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体鹸化物などのポリオレフィン、(3) 脂肪族および芳香族ポリエステルがあげられる。

【0008】特に、この中で(1)のポリアミドをブレンドする場合は、(2)のポリオレフィンをブレンドする場合に比較してガスバリアー性の点で優れている。また(2)のポリオレフィンをブレンドする場合は(1)のポリアミドをブレンドする場合に比較してEVOH(A)との組成物(C)の熱安定性が良好であり、フィルム等の成形加工時成形機の長時間運転によってもゲル、ブツの発生によるストレスクラック性の悪化を防止することができる。

【0009】本発明において、EVOH(A)とはエチレン-ビニルエステル共重合体鹸化物であり、エチレン含量はそれぞれ10～80モル%、好適には20～70モル%の範囲が、また鹸化度は80%以上、好適には85%以上から選ばれる。エチレン含量が20モル%未満では溶融成形性が悪く、一方80モル%以上では、ガスバリアー性が不足する。また、鹸化度が80%未満では、ガスバリアー性および熱安定性が悪くなる。本発明においては、EVOH製造時に用いるビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとしてあげられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル(プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニルなど)も使用できる。

【0010】また、EVOHに共重成分としてビニルシラン化合物0.0002～0.2モル%を含有する場合にも基材と該EVOHとの溶融粘性の整合性が改善され、均質な共押出多層フィルムの製造が可能だけでなく、EVOH同士のブレンドに際し分散性が改善され成形性などの改善の面で有効である。

【0011】ここで、ビニルシラン系化合物としては、たとえばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシ-エトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピルメトキシシランが挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。

【0012】更に、本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単量体、例えばプロピレン、ブチレン、不飽和カルボン酸又はそのエステル{(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステルメチル、エチル)など)、ビニルピロリドン(N-ビニルピロリドンなど)を共重合することも出来るし、さらに、熱安定剤、紫外線吸収

剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、ホウ素系化合物をブレンドすることもできる。特に、ゲル発生防止、成形性改善、クラック防止対策として、ハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪族カルボン酸の金属塩(たとえば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウムマグネシウムなど)、あるいはホウ素系化合物の一種または二種以上を0.01～1重量%添加する事は好適である。

【0013】また、本発明に用いるEVOHの好適なメルトインデックス(MI)(190℃、2160g荷重下で測定した値；ただし、融点が190℃付近あるいは190℃を越えるものは2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、メルトインデックスを縦軸としてプロットし、190℃に外挿して求めた値)は0.1～50g/10min、最適には0.5～20g/10minである。

【0014】ポリアミド(B)の脂肪族ポリアミドとしては、6ナイロン、6・6ナイロン、6/66ナイロン、6・9ナイロン、6・12ナイロン、12ナイロン、11ナイロン、6・4ナイロンおよびこれらのエラストマーがあげられる。とりわけ、ポリアミド中のCH<sub>2</sub>基とNHCO基とのモル比(CH<sub>2</sub>基/NHCO基=C/N)が5～12の範囲にあることが好ましい。C/N<5の場合、EVOHとの熱安定性が悪くゲル等が発生しやすく、C/N>12ではEVOHとの相溶性が悪く機械的強度(引張強伸度、衝撃強度等)が低下する。

【0015】メタキシリレン含有ポリアミドとしては、メタキシリレンジアミンと全量の80%以下のパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンと、炭素数が6～10個のα、ω-脂肪族ジカルボン酸とから生成された構成単位を分子鎖中に少なくとも70モル%含有した重合体があげられる。

【0016】これらの重合体の例としては、ポリメタキシリレンジアジパミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスベラミド等のような単重合体、およびメタキシリレン/パラキシリレンジアジパミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアゼラミド共重合体、などのような共重合体、ならびにこれらの単重合体または共重合体の成分とヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ピペラジンのような脂環式ジアミン、パラ-ビス-(2-アミノエチル)ベンゼンのような脂肪族ジアミン、テレフタル酸のような芳香族ジカルボン酸、ε-カプロラクタムのようなラクタム、γ-アミノヘプタン酸のようなω-アミノカルボン酸、パラ-アミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等とを共重合した共重合体等が挙げられる。上記の共重合体において、パラキシリレンジアミンは全キシリレンジアミンに対して80%以下であり、好適には、

5

75%以下である。またキシリレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから生成された構成単位を分子鎖中において少なくとも70モル%以上、好適には、75モル%以上である。

【0017】また、これらのポリマーに、たとえば前記したポリアミド等の重合体、帯電防止剤、滑剤、耐ブロッキング剤、安定剤、染料、顔料等を含有してもよい。そして、該メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂の相対粘度{96%硫酸溶液(1g/100ml)、25℃}は1.0~5dl/g、さらには1.5~4dl/gであることが好ましい。

【0018】非晶質ポリアミドとは、DSC測定において、実質上、吸熱結晶融解ピークを有さないもので、主として、脂肪族ジアミンおよび芳香族ジカルボン酸の重縮合体である。脂肪族ジアミンとしては、たとえばヘキサメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタンメチレンジアミン、ビス-(4-アミノヘキシル)-メタン、2,2-ビス-(4-アミノヘキシル)-イソプロピルジジン、1,4-(1,3)-ジアミノシクロヘキサン、1,5-ジアミノペンタン、1,4-ジアミノブタン、1,3-ジアミノプロパン、および2-エチルジアミノブタンなどが挙げられる。これらのジアミンは、一種またはそれ以上を同時に用いることができる。なかでも、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタンメチレンジアミン、1,5-ジアミノペンタン、1,4-ジアミノブタン、および1,3-ジアミノプロパンが好適に用いられる。

【0019】芳香族ジカルボン酸としては、たとえばイソフタル酸、テレフタル酸、アルキル置換イソフタル酸、アルキル置換テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸などが挙げられる。これらのジカルボン酸は、一種またはそれ以上を同時に用いることができる。なかでも、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸などが熱成形性、透明性およびガスバリアー性などの面で好適である。

【0020】そして、非晶質ポリアミドとしての例は、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミン-イソフタル酸/テレフタル酸の重縮合体、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンおよび2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン-テレフタル酸の重縮合体などが挙げられる。なかでもイソフタル酸/テレフタル酸のモル比が60/40~95/5、さらには、65/35~90/10の範囲にあるヘキサメチレンジアミン-イソフタル酸/テレフタル酸の重縮合体が好適である。

【0021】ポリオレフィン系樹脂(B)としては、ポリエチレン;ポリプロピレン;エチレンとプロピレン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステ

6

ル、アクリル酸、メタクリル酸などとの共重合体、前記ポリオレフィンに、不飽和カルボン酸、その酸無水物、ビニルシラン系化合物、あるいはエポキシ基含有化合物を共重合あるいはグラフト重合してなる変性ポリオレフィン系樹脂であり、EVOH(A)との相溶性、分散性改善に有効な、酸無水物、ビニルシラン系化合物、あるいはエポキシ基含有化合物を共重合あるいはグラフト重合してなる変性ポリオレフィン系樹脂が好適であり、中でも酸無水物あるいはエポキシ基含有系が、また、樹脂としては、高密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体がより好適である。

【0022】他のポリオレフィン系樹脂(B)としては、エチレン含有量40~95モル%、鹸化度50%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体鹸化物が挙げられる。該エチレン-酢酸ビニル共重合体鹸化物のエチレン含有率が40%以下の場合には耐ストレスクラック性の改善効果が十分でなく、一方95%以上ではEVOHとの相溶性の悪化による機械的強度の低下およびガソリンバリアー性が悪化する。一般的な傾向としてはエチレン含有率が低い事が望ましく好適には44~90モル%である。また、鹸化度に関しては50%以下では熱安定性が悪く、また相溶性の面からも好ましくない。一般的な傾向としては鹸化度が低い事が望ましく好適には60%以上である。なおEVOH(A)のエチレン含有量とは少なくとも5モル%、さらには10モル%大きいことが望ましい。

【0023】ポリエステル(B)としては、脂肪族ポリエステル及び芳香族ポリエステルがあげられ、脂肪族ポリエステルにはエチレングリコール、プロピレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールなどの脂肪族ジオール、またはシクロヘキサメチレングリコールのような脂環族ジオールとアジピン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸とのポリエステルなどを用いることができる。また芳香族ポリエステルには前記脂肪族ジオール又は脂環族ジオールとイソフタル酸、テレフタル酸、アルキル置換イソフタル酸、アルキル置換テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸とのポリエステルである。

【0024】熱可塑性樹脂(B)の配合量は、EVOH(A)100重量部に対して、1~50重量部、好適には5~40重量部である。配合量が1重量部未満では耐ストレスクラック性の改善効果が十分でない。一方、50重量部をこえるとガソリンバリアー性が十分でない。

【0025】上記熱可塑性樹脂(B)の中で(1)のポリアミドをブレンドする場合は、(3)のポリオレフィンをブレンドする場合に比較してガソリンバリアー性の点で優れている。また(3)のポリオレフィンをブレンドする場合は(1)のポリアミドをブレンドする場合に比較してEVOH(A)との組成物(C)の熱安定性が

良好であり、フィルム等の成形加工時成形機の長時間運転によってもゲル、ブツの発生によるストレスクラック性の悪化を防止することができる。

【0026】本発明においては、前記(A)および(B)からなる組成物に、(A)および/または(B)\*

$$6.5 \geq 19 - CH(A) \times 0.1 - SP(F) \geq 1.5 \dots\dots\dots (i)$$

$$-1 \leq SP(E) - SP(B) \leq 3.5 \dots\dots\dots (ii)$$

[但し、CH(A)はEVOH(A)の平均エチレン含有率(モル%)を、SP(F)は疎水性可塑剤(F)の溶解パラメーター(Fedorsの式)を、SP(B)はポリオレフィン系樹脂(B)の溶解性パラメーター(Fedorsの式)を示す。]

【0028】疎水性可塑剤(F)添加による予想外の改善効果発現の原因は定かでは無いが、耐ストレスクラック性は疎水性可塑剤(F)添加により、ポリオレフィン系樹脂(B)の添加量を大きく削減出来る事、すなわち、疎水性可塑剤(F)が溶解性(パラメーター)の関係でEVOH樹脂(A)側寄りにはポリオレフィン系樹脂(B)に優先的に分配され、ポリオレフィン樹脂(B)の可塑化による耐ストレスクラック性の改善が計れたものと推定される。

【0029】疎水性可塑剤(F)としては、芳香族エステル、脂肪族エステル、リン酸エステル、及びそれらのエポキシ化合物などが挙げられる。

【0030】芳香族エステルとしては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ2エチルヘキシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ブチラウリルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ブチルコナッツアルキルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、オクチルカプリルフタレート、ジメチルグリコールフタレート、エチルフタリルエチレングリコレート、メチルフタリルエチレングリコレート、ブチルフタリルブチレングリコレート、ジノニルフタレート、ジヘプチルフタレート、オクチルデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジカプリルフタレート、ジ355トリメチルヘキシルフタレート、イソオクチルイソデシルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジブトキシジエチルフタレート、ビス(ジエチレングリコールモノメチルエーテル)フタレートなどが挙げられる。

【0031】脂肪族エステルとしては、ポリプロピレンアジペート、ジイソデシルアジペート、ジ2メチルヘキシルアジペート、ジカプリルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート、イソオクチルイソデシルアジペート、ジブチルフマレート、ジオクチルフマレート、トリエチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、トリブチルシトレート、アセチルトリブチルシトレート、アセチルトリ2エチルヘキシルシ※50

\*の疎水性可塑剤(F)を配合することが好適な場合が多い。とくに(B)としてポリオレフィンを使用する場合は、疎水性可塑剤(F)を配合することが好ましい。

【0027】ここで疎水性可塑剤としては次の式を満足するものがより好適である。

※トレートなどがある。

【0032】リン酸エステルとしては、トリクレシルホスヘート、フェニルジクレシルフォスフェート、キシレニルジクレシルフォスヘート、クレシルジキシレニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、トリクロルエチルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、トリエチルフォスフェート、アリルアルキルフォスフェート、ジフェニルモノオルソキシセニルフォスフェートなどがある。

【0033】エポキシ系化合物としては、エポキシモノエステル、ブチルエポキシステアレート、オクチルエポキシステアレート、エポキシブチルオレエート、エポキシ化オレイン酸ブチル、エポキシ化ダイズ油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化アルキルオイル、エポキシ化アルキルオイルアルコールエステルなどがある。中でもエポキシ化ダイズ油、エポキシ化アマニ油、ジネチルヘキシルアジペート、ジイソオクチルアジペート、ジブチルフタレート、ジエチルフタレート、ジ2エチルヘキシルフタレート、メチルフタリルエチレングリコレートなどが好適に用いられる。

【0034】EVOH(A)と熱可塑性樹脂(B)との組成物またはこれに疎水性可塑剤(F)を配合した組成物の190℃、2160g荷重下におけるMIは0.1~50g/10min. 好適には、0.3~30g/10min. である。

【0035】前記(A)および(B)、さらにはこれに(C)をブレンドする方法に関しては、特に限定されるものではないが、EVOHと該熱可塑性樹脂をドライブレンドしてそのまま使用する、あるいはより好適にはバンバリミキサー、単軸又は二軸スクリュウ押出し機などでペレット化、乾燥する方法等がある。ブレンドが不均一であったり、またブレンドペレット化操作時にゲル、ブツの発生、混入があるとクラックが発生する可能性が大きい。従って、ブレンドペレット化操作時混練度の高い押出機を使用し、ホッパー口をN<sub>2</sub>シールし、低温で押出しする事が望ましい。また、ブレンド、ペレット化する際、他の添加剤(可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、ホウ素系化合物、他の樹脂など)を本発明の目的が阻害されない範囲で使用する事は自由である。特にゲル発生防止対策として、ハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪族カルボン酸の金属塩(たとえば、ステアリン酸カルシウムなど)

の一種または二種以上を0.01~1重量%添加する事は好適である。

【0036】本発明の燃料用パイプまたはタンクは、前記、(A)および(B)、またはこれに(F)を配合した組成物(C)の層を少なくとも1層有するものであるが、組成物(C)層に他の熱可塑性樹脂(D)層を積層したものが好適である。ガスバリアー性およびガソリンバリアー性を付与する組成物(C)層の厚みは5~250 $\mu$ 、通常10~100 $\mu$ の範囲から選ばれる。一方、内層および/または外層に使用する熱可塑性樹脂(D)は任意のものが採用され、特に制限はないが、目的によっては透湿性、耐熱性、ヒートシール性、などの点を配慮することにより優れたガソリンバリアー性の多層構造体を得る事が出来る。熱可塑性樹脂(D)としては、ポリプロピレン、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウレタン樹脂および照射架橋したポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル系共重合体鹼化物、エチレン-アクリル酸系共重合体、エチレン-メタクリル酸系共重合体、エチレン-アクリル酸エステル系共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル系共重合体などが挙げられ、中でも高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミドが好適に用いられる。また両外層に使用する樹脂には前述したような酸化防止剤、着色剤、充填剤などの添加物を添加しても良い。

【0037】本発明において組成物(C)と該熱可塑性樹脂(D)とを積層する場合、ストレスクラック性を向上させるために接着性樹脂(E)を使用することが好ましい。接着性樹脂としては、組成物(C)層と該熱可塑性樹脂(D)層とを強固に接着するものであれば、特に限定されるものではないが、不飽和カルボン酸又はその無水物(無水マレイン酸など)をポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系重合体、あるいはエチレンとこれを共重合しうるモノマー(酢酸ビニル、アクリル酸エステルなど)との共重合体[たとえばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル(メチルエステル、またはエチルエステル)共重合体]にグラフトしたものが好適に用いられる。

【0038】多層構造体を得る方法としては、組成物(C)、熱可塑性樹脂(D)とを接着性樹脂(E)を介して押出ラミネート法、ドライラミネート法、共押出ラミネート法、共押出成形法、共射出成形法、共押出インフレーション法、溶液コート法などによりフィルム状、シート状、パイプ状、タンク(含ボトル)状構造体、とくに多層構造体を得る方法があげられる。この構造体を得る場合、構造体をEVOHの融点以下の範囲で再加熱し、ロール延伸法、パンタグラフ式延伸法、あるいはインフ

レ延伸法、ブロー延伸法などにより一軸、あるいは二軸延伸することができる。また、該多層構造体に放射線、電子線、紫外線などを照射し、組成物(C)層、熱可塑性樹脂(D)層を架橋すること、あるいは押出成形時、化学架橋剤を添加し化学架橋することもできる。

【0039】多層構造体の厚み構成に関しても、成形性およびコスト等を考慮した場合、全厚みに対するEVOH組成物層の厚み比率は2~20%程度が好適である。中間層の組成物(C)層と両外層又は片外層にある熱可塑性樹脂(D)層との位置関係は、バリアー性及びストレスクラック性に大きく影響し、タンクあるいはパイプの内側、すなわち、ガソリン等の燃料と接触している層を内層、また外気に触れる層を外層とした場合、組成物(C)層が内側に位置する程、ストレスクラック性は改善され、またガソリンの銘柄によってはバリアー性が悪化することがある。これとは逆に組成物(C)層が外層側に位置するほどストレスクラック性は悪くなるもののガソリンバリアー性が良い場合がある。従って一般的には組成物(C)層が外層と内層との中央に位置しない構成を取る事が望ましい。また多層構造体の構成としては、EVOH組成物(C)層/接着性樹脂(E)層/熱可塑性樹脂(D)層、熱可塑性樹脂(D)層/接着性樹脂(E)層/EVOH組成物(C)層、熱可塑性樹脂(D)層/接着性樹脂(E)層/EVOH組成物(C)層/接着性樹脂(E)層/熱可塑性樹脂(D)層等が代表的なものとしてあげられる。両外層にポリオレフィン樹脂層を設ける場合は、該樹脂が異なってもよいし、また同じものでもよい。また成形時発生するトリムなどのスクラップを熱可塑性樹脂層にブレンドしたり、別途回収層をもうけて再使用される場合も多い。

【0040】ここで燃料用パイプとは、ガソリン供給用のパイプ、自動車に使用されるガソリン移送用のパイプ、石油供給用のパイプ、石油ストーブに使用される石油移送用のパイプなどを意味し、また燃料用タンクとはガソリン貯蔵タンク、貯蔵ボトル、自動車に用いられるガソリンタンク、石油貯蔵タンク、貯蔵ボトル、石油ストーブに用いられる貯蔵タンクなどを意味する。

【0041】またこれらのパイプまたはタンクは、前記したとおり、共押出法、共射出法などにより得られるが、フィルム状物、シート状物を得、これを使用してパイプまたはタンクを得ることもできる。

【0042】

【実施例】以下、実施例による本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

エチレン含有量27モル%、けん化度99.5%、MI(190℃、2160g荷重)1.5g/10min.のEVOH(A)100重量部と6-12ポリアミド(C/N=7、表1にAで示す。グリラックスXE3116)40重量部を二軸スクリュタイプ、ペント式4

11

0Φ押出機に入れ、窒素雰囲気下、200℃で押出しペレット化を行った。得られた樹脂(C)のMIは4g/10min.であった。該ペレットを単層フィルム成形装置に投入し100μのフィルムを得、JISダンベル3号を用いて10%引張伸度付加のもと、40℃ガソリン(市販レギュラーガソリン)に3時間浸漬し、ストレスクラック性の評価を行ったがクラックは認められなかった。

【0043】また、該ペレットを用いて3種5層共押出多層ダイレクトブロー装置により、多層容器を作成した。多層容器の構成は両最外層が高密度ポリエチレン樹脂層(HDPE、三井石油化学(株)製のハイゼックスHZ8200B)各850μ、接着性樹脂層(AD-1、三井石油化学(株)製のアドマーNF450A)各100μ、さらに最内層中央には上記EVOH組成物(C)層100μである。得られた容器にガソリンを充填し40℃、65%RHの条件下で1年間放置したが容器にクラックは認められず、またガソリンバリアー性の低下は認められなかった。加速試験として、該容器の胴部を切り取り、上記フィルムと同様にJISダンベル3号を用いて10%引張伸度付加のもと、40℃のガソリンに3時間浸漬しストレスクラック性の評価を行ったがクラックは認められなかった。また、該容器のガソリンバリアー性は0.010g/m<sup>2</sup>・dayであった。

#### 【0044】実施例2

実施例1に用いたEVOH(A)100重量部と非結晶性ポリアミド(B、宇部興産(株)製12-ナイロンX-21)40重量部とを用いて実施例1に記載した方法によりEVOH樹脂組成物(C)のペレットを得た。このペレットを用いて実施例1と同様100μのフィルムを得、JISダンベル3号を用いて10%引張伸度付加のもと、40℃Ref-C(トルエン50%とイソオクタン50%とからなる混合ガソリン)に3時間浸漬しストレスクラック性の評価を行ったがクラックの発生は認められなかった。またこのペレットを用いて実施例1と同様3種5層共押出ダイレクトブロー装置により多層容器を作成した。得られた容器にRef-C混合ガソリンを充填し40℃、65%RHの条件下で1年間放置したが容器にクラックは認められず、またガソリンバリアー性の低下は認められなかった。さらに実施例1と同様にして加速試験を行ない、実施例1のガソリンに代えてRef-1に対するストレスクラック性の評価を行ったがクラックは認められなかった。また、該容器のガソリンバリアー性は優れたもので表1に示したように0.0005g/m<sup>2</sup>・dayであった。

#### 【0045】実施例3

実施例1に用いたEVOH(A)100重量部とメタキシレン系ポリアミド(三菱ガス化学(株)製MXD-6)40重量部とを用いて実施例1に記載した方法と同じ方法によりEVOH樹脂組成物(C)のペレットを

12

得た。このペレットを用いて100μの単層フィルムを得、実施例2と同様Ref-Cに対するストレスクラックの評価を行ったがクラックの発生は認められなかった。またこのペレットを用いて実施例1と同様3種5層共押出ダイレクトブロー装置により多層容器を作成し、実施例2と同様にRef-C混合ガソリンに対するストレスクラック性及びガソリンバリアー性を測定した。その結果を表1に示すようにいずれの性質も優れた多層容器であった。

#### 10 【0046】実施例4

実施例1に用いたEVOH(A)100重量部と、エチレン含有量50モル%、鹸化度95%のエチレン-酢酸ビニル共重合体鹸化物(表1中Dと記載)40重量部とを用いて実施例1に記載した方法と同じ方法によりEVOH樹脂組成物(C)のペレットを得た。このペレットを用いて実施例1と同様100μフィルムを得た。またこのペレットを用いて実施例1と同様3種5層共押出ダイレクトブロー装置により多層容器を製造した。この単層フィルムおよび多層容器について実施例2と同様にRef-C混合ガソリンに対するストレスクラック性及びガソリンバリアー性を測定した。その結果は表1に示すようにいずれも優れていた。

#### 【0047】実施例5

エチレン含有量27モル%、けん化度99.5%、メルトインデックス(MI190℃、2160g荷重)1.5g/10min.のEVOH(A)100重量部と熱可塑性樹脂(B)として、エチレン含有量50モル%、けん化度95%のエチレン酢酸ビニル共重合体鹸化物20重量部とを一軸40Φ押出機に入れ、N<sub>2</sub>下、200℃で押出しペレット化を行った。得られた樹脂(C)のMIは2.5g/10min.であった。該ペレットを単層フィルム成形装置に投入し100μのフィルムを得、JISダンベル3号を用いて10%引張伸度付加のもと、40℃、メタノール15%含有モデルガソリン(イソオクタン+トルエン(50vol%))に3時間浸漬しストレスクラック性の評価を行ったがクラックは認められなかった。また、該ペレットを用いて4種5層共押出多層パイプ成形装置にかけ、多層パイプを作成した。パイプの構成は最外層12ポリアミド(宇部興産(株)製UBEナイロン30200)が450μ、次に接着性樹脂層(AD-2 三井石油化学(株)製アドマーVF500)が各50μ、さらに6ポリアミド(東レ(株)製東レアミランCM1046)100μ、上記EVOH組成物(C)層150μであり、最内層が6ポリアミド(東レ(株)製東レアミランCM1046)250μである。得られたパイプの末端に金属製金具を取付け、R(半径)=30cmでループ状に巻きガソリン(表1中M-15で示す。Ref-C85容量%とメタノール15容量%との混合ガソリン)を充填し40℃-65%RH条件下で1年間放置したがクラッ

50



13

ク、ガソリンバリアー性の悪化は認められなかった。加速試験として、該パイプの胴部を輪切りにし、10%引張伸度が付加出来るように、パイプ内径周囲長さより10%長い外周径を持つ円柱状の治具で該輪切りパイプを押し広げ(10%引張伸度付加)、40℃、M-15混合ガソリンに3時間浸漬しストレスクラック性の評価を行ったがクラックは認められなかった。また、該パイプのガソリンバリアー性は $0.2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ であった。

#### 【0048】実施例6

実施例5で用いた熱可塑性樹脂(B)の代りにエチレン含有量90モル%、鹼化度90%以上のエチレン酢酸ビニル共重合体鹼化物を用い、M-15ガソリンの代りにMBE-15(Ref-C 85容量%とMTBE 1

14

5容量%の混合ガソリン)を用いて実施例5の操作を繰返した。その結果を表1に示す。

#### 【0049】比較例1

実施例1に用いたEVOH(A)を二軸スクリータイプ、ベント式40Φの押出機を用いてペレットを製造し、このペレットを実施例1と同様の方法で100μの単層フィルムを製造した。またこのペレットを用いて実施例1と同様3種5層共押出ダイレクトブロー装置により多層容器を製造した。この単層フィルム及び多層容器について実施例2と同様Ref-C混合ガソリンに対するストレスクラック性及びガソリンバリアー性について測定した結果を表1に示した。

#### 【0050】

#### 【表1】

10



EVOH組成物(C)				多層構造体の構成							多層構成体の特性				
EVOH(A)		熱可塑性樹脂(B)		最外層	接着層	中間層	EVOH	接着層	最内層	形状	ストレスシフト性	ガソリンバリアー性			
エチレン含有量 モル%	酸化度 モル%	銘柄	添加量 重量部	850μ	100μ	100μ	100μ	100μ	850μ			EVOH 単層	ガソリン 銘柄	1ヶ月	1年
(g・20μ/m <sup>2</sup> ・day.)															
実験例 1	27	99.5	A	40	HDPE	AD-1	—	EVOH	AD-1	HDPE	容器	なし	ガソリン	0.010	0.010
2	27	99.5	B	40	HDPE	AD-1	—	EVOH	AD-1	HDPE	容器	なし	Ref-C	0.005	0.005
3	27	99.5	C	40	HDPE	AD-1	—	EVOH	AD-1	HDPE	容器	なし	Ref-C	0.005	0.005
4	27	99.5	D	40	HDPE	AD-1	—	EVOH	AD-1	HDPE	容器	なし	Ref-C	0.003	0.003
5	27	99.5	D	20	12PA	AD-2	6-PA	EVOH	—	6-PA	パイプ	なし	M-15	0.20	0.20
					(450μ)	(50μ)	(150μ)	(250μ)				なし	MBE-15	0.020	0.020
6	27	99.5	E	20	12PA	AD-2	6-PA	EVOH	—	6-PA	パイプ	なし			
比較例 1	27	99.6		0	HDPE	AD-1		EVOH	AD-1	HDPE	容器	あり	Ref-C	0.001	測定不可

比較例 1	27	99.6	0		HDPE	AD-1		EVOH	AD-1	HDPE	容器	あり	あり	Ref-C	0.001	測定不可
-------	----	------	---	--	------	------	--	------	------	------	----	----	----	-------	-------	------

(註) 表1中の符号は次の通りである。

(1) 熱可塑性樹脂(B)の銘柄

A EMSポリアミド グリラックスXE3116

B 宇部興産(株)製 非結晶ポリアミドX-21

C 三菱ガス化学(株)製 メタキシリレン系ポリアミドMXD-6

D エチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物(エチレン含有量50モル%)

E " " " " ( " 90モル%)

17

18

## (2) 多層構造体を構成する熱可塑性樹脂の銘柄

HDPE 三井石油化学(株)製 ハイゼックスHZ8200B  
 6PA 東レ(株)製 アラミンCM1046  
 12PA 宇部興産(株)製 UBEナイロン30200  
 AD-1 三井石油化学(株)製 アドマーNF450A  
 AD-2 " " " " VF500

## (3) ガソリンの銘柄

ガソリン 市販レギュラーガソリン  
 Ref-C トルエン(50容量%) + イソオクタン(50容量%)  
 M-15 Ref-C(85容量%) + メタノール(15容量%)  
 MBE-15 Ref-C(85容量%) + メチルブチルターシャールブチル  
 エーテル(15容量%)

## 【0051】実施例7

エチレン含有量27モル%、けん化度99.5%、メル  
 トインデックス(MI 190℃、2160g荷重)1.  
 5g/10min.のEVOH(A)100重量部と熱  
 可塑性樹脂(B)としてGMA(グリシジルメタクリ  
 レート)変性HDPE(高密度ポリエチレン、SP  
 (B)=8.6)10重量部およびGMS(グリセリン  
 モノステアレート、SP(E)=10.2)4重量部を  
 二軸スクリュタイプ、ベント式40Φ押出機に入れ、  
 N<sub>2</sub>雰囲気下、200℃で押出しペレット化を行った。  
 得られた樹脂(C)の融粘性指数(MI)は1g/10  
 min.であった。該ペレットを単層フィルム成形装置  
 に投入し100μのフィルムを得、JISダンベル3号  
 を用いて10%引張強度付加のもと、40℃ガソリン  
 (市販レギュラーガソリン)に3時間浸漬しストレス  
 クラック性の評価を行ったがクラックは認められな  
 かった。また、該ペレットを用いて3種5層共押出多層ダイ  
 レクトブロー装置にかけ、多層容器を作成した。シート  
 の構成は両最外層高密度ポリエチレン樹脂層(三井石油  
 化学(株)製 ハイゼックスHZ8200B)が各85  
 0μまた接着性樹脂層(三井石油化学 アドマーNF4  
 50A)が各100μ、さらに最内層中央には上記EV  
 OH組成物(C)層100μである。得られた容器にガ  
 ソリンを充填し40℃-65%RH条件下で1年間放置  
 したがクラック、ガソリンバリアー性の悪化は認められ  
 なかった。加速試験として、該容器の胴部を切り取り、上  
 記単層フィルムと同様にJISダンベル3号を用いて1  
 0%引張強度付加のもと、40℃ガソリンに3時間浸漬  
 しストレスクラック性の評価を行ったがクラックは認め  
 られなかった。また、該容器のガソリンバリアー性は  
 0.020g/m<sup>2</sup>・dayであった。

## 【0052】実施例8

実施例7で用いたEVOH(A)100重量部に熱可塑  
 性樹脂(B)としてグリシジルメタクリレート変性H  
 DPE(高密度ポリエチレン)10重量部を二軸スクリ  
 ュタイプ、ベント式40Φ押出機に入れ、窒素雰  
 囲気下、200℃で押出してペレットを作製した。該ペレ  
 ットを実施例7と同様の方法により100μのフィルムと

\*した後、このフィルムをJISダンベル3号を用いて1  
 0%引張強度付加のもと、40℃のRef-Cガソリン  
 に3時間浸漬してストレスクラック性の評価を行った。  
 また該ペレットを用いて実施例7と同様の方法で多層容  
 器を製造した。この容器についてRef-Cガソリンに  
 対するストレスクラック性およびガソリンバリアー性を  
 測定しその結果を表2に示す。

## 【0053】実施例9

実施例8に用いた熱可塑性樹脂(B)の量をEVOH  
 (A)100重量部に対して40重量部とした以外は、  
 実施例8と同じ操作を繰返した。その結果を表2に示  
 す。

## 【0054】実施例10

実施例7で用いた熱可塑性樹脂(B)に代えてHDPE  
 (高密度ポリエチレン、SP(B)=8.6)を用い、  
 市販レギュラーガソリンに代えてRef-Cガソリンを  
 用いて実施例7により製造した単層フィルム及び多層容  
 器のストレスクラック性ならびにガソリンバリアー性を  
 測定した。その結果を表2に示す。

## 【0055】実施例11

実施例7で用いた熱可塑性樹脂(B)に代えて無水マレ  
 イン酸変性HDPE(高密度ポリエチレン、SP(B)  
 =8.6)を、また疎水性可塑剤としてGMSの代りに  
 ジエチルフタレート(DEP、SP(E)=10.5)  
 を用い、さらに、市販レギュラーガソリンの代りにRe  
 f-Cガソリンを用いて実施例7の操作を繰返した。  
 その結果を表2に示す。

## 【0056】実施例12

実施例7で用いた熱可塑性樹脂(B)に代えてSi変性  
 エチレン-プロピレン共重合体(SP(B)=8.4)  
 を用い、また疎水性可塑剤としてGMSの代りにDEP  
 を用い、さらに市販レギュラーガソリンに代えてMTB  
 E15ガソリンを用いて実施例7の操作を繰返した。  
 その結果を表2に示す。

## 【0057】実施例13

実施例1で用いたEVOH組成物(C)を用いて4種5  
 層共押出多層パイプ成形装置にかけ、多層パイプを  
 作成した。パイプの構成は最外層12ポリアミド(宇部興産

\*50

19

(株)UBEナイロン3020 $\mu$ )が450 $\mu$ 、次に、  
 接着性樹脂層が各50 $\mu$ 、さらに6ポリアミド(東レ  
 (株)製アミランCM1046)100 $\mu$ 、上記EVO  
 H組成物(C)層150 $\mu$ であり、最内層が6ポリアミ  
 ド(東レ(株)製アミランCM1046)250 $\mu$ であ  
 る。得られたパイプの末端に金属製金具を取付け、R  
 (半径)=30cmでループ状に巻き、ガソリン(M-  
 15)を充填し40℃-65%RH条件下で1年間放置  
 したがクラック、ガソリンバリアー性の悪化は認められ  
 なかった。加速試験として、該パイプの胴部を輪切りに  
 し、10%引張伸度が付加出来るように、パイプ内径周  
 囲長さより10%長い外周径を持つ円柱状の治具で輪切

20

りパイプを押し広げ(10%引張伸度付加)、40℃M  
 -15ガソリンに3時間浸漬しストレスクラック性の評  
 価を行ったが、クラックは認められなかった。また、該  
 パイプのガソリンバリアー性は0.2g/m<sup>2</sup>・day  
 であった。

#### 【0058】比較例2

実施例7で使用した疎水性可塑剤(C)に代えて親水性  
 可塑剤であるグリセリン(Gly、SP(E)=16.  
 4)を用いて実施例7の操作を繰り返した。その結果を  
 表2に示す。

#### 【0059】

#### 【表2】

10

21

	EVOH組成物(C)						多層構造体の構成						多層構成体の特性								
	EVOH(A)		熱可塑性樹脂(B)		親水性可塑剤(E)		関係式		膜厚	接着層	EVOH	中間層	EVOH	接着層	膜厚	形状	ストレスラック性		ガスバリアー性		
	エチレン含有率 モル%	樹脂	樹脂	重量部	樹脂	重量部	(i)の値	(ii)の値									単位	EVOH単層		多層	
																					樹脂
実験例7	27	99.5	A	10	GMS	4	6.1	1.6	HDPE	AD-1	—	100 $\mu$	100 $\mu$	100 $\mu$	850 $\mu$	容器	なし	なし	0.020	0.020	0.020
8	27	99.5	A	10	—	—	—	—	HDPE	AD-1	—	—	—	—	HDPE	容器	なし	なし	0.020	0.065	0.065
9	27	99.5	A	40	—	—	—	—	HDPE	AD-1	—	—	—	—	HDPE	容器	なし	なし	0.065	0.068	0.068
10	27	99.5	D	10	GMS	4	6.1	1.6	HDPE	AD-1	—	—	—	—	HDPE	容器	なし	なし	0.035	0.075	0.075
11	27	99.5	B	10	DEP	4	5.8	1.6	HDPE	AD-1	—	—	—	—	HDPE	容器	なし	なし	0.018	0.019	0.019
12	27	99.5	C	10	DEP	4	5.8	2.1	HDPE	AD-1	—	—	—	—	HDPE	容器	なし	なし	0.019	0.018	0.018
13	27	99.5	A	10	GMS	8	6.1	1.6	12PA	AD-2	6-PA	6-PA	—	—	6-PA	パイプ	なし	なし	0.220	0.210	0.210
									(450 $\mu$ )	(50 $\mu$ )			(150 $\mu$ )		(250 $\mu$ )						

22

比較例2	27	99.5	A	10	Gly	4	-0.1	7.3	HDPE	AD-1			EVOH	AD-1	HDPE	容器	なし	なし	0.250
------	----	------	---	----	-----	---	------	-----	------	------	--	--	------	------	------	----	----	----	-------

(註) 表2中の符号は次の通りである。

(1) 熱可塑性樹脂(B)の銘柄

A グリシジルメタアクリレート変性HDPE (高密度ポリエチレン)

B マレイン酸変性HDPE

C シリコン(Si)変性エチレンプロピレン共重合体

D HDPE (高密度ポリエチレン)

(2) 疎水性可塑剤(C)の銘柄

GMS グリセリンモノステアレート

\* DEP ジエチルフタレート

Gly グリセリン(親水性可塑剤)

(3) 多層構造体を構成する熱可塑性樹脂の銘柄(表1の(2)と同じ)

(4) ガソリンの銘柄(表1の(3)と同じ)

【0060】

【発明の効果】このようにして得られた本発明の燃料用パイプまたはタンクは、ガソリンに対する耐ストレス

\* 50 ラック性が優れており、かつガソリンバリアー性が良好

2 3

2 4

で、さらにガスバリアー性、保香性あるいは耐有機溶剤性が優れている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup> C 0 8 L 23/08	識別記号 L C T L C V	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
---	------------------------	--------	-----	--------